

Prof. dr hab. Marek Cypryk.

Łódź, 13 sierpnia 2013

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi

Samodzielna Pracownia Modelowania Komputerowego

Łódź, ul. Sienkiewicza 112

Ocena dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej

dr Wojciecha Piotra Ozimińskiego

pt. „Wpływ oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych na aromatyczność i właściwości elektronowe wybranych układów nienaprzeziennych”

Podstawą opracowania oceny są:

pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego - pana prof. dr hab. Grzegorza Mlostonia (z dnia 27.05.2013), który zwrócił się do mnie o opracowanie recenzji rozprawy habilitacyjnej pana dr Wojciecha Piotra Ozimińskiego, w związku z powołaniem mnie na recenzenta przez Centralną Komisję ds. Stopni i Tytułów Naukowych, oraz dostarczona dokumentacja w formie elektronicznej na CD-ROM o tytule zbiorczym „Wpływ oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych na aromatyczność i właściwości elektronowe wybranych układów nienaprzeziennych”, na którą składają się:

- odbitki 10 opublikowanych prac autorskich i współautorskich pana dr Wojciecha Ozimińskiego stanowiących pracę habilitacyjną,
- komentarz do przedstawionych prac (autoreferat), w wersji polskiej i angielskiej
- życiorys naukowy, w wersji polskiej i angielskiej
- spis opublikowanych prac naukowych i komunikatów konferencyjnych,
- oświadczenia współautorów,
- odpis dyplomu doktora nauk chemicznych,
- dane scjentometryczne Habilitanta

1. Dane ogólne o Habilitancie

Jak wynika z dokumentacji, dr Wojciech Ozimiński aktywnie interesował się chemią od czasu liceum, o czym świadczy wyróżnienie otrzymane na ogólnopolskiej olimpiadzie chemicznej dla liceów. Wojciech Ozimiński ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu

Warszawskiego w roku 1994. Pracę magisterską wykonał pod kierunkiem prof. Joanny Sadlej. W tym samym roku zaczął studia doktoranckie w Pracowni Oddziaływań Międzycząsteczkowych Wydziału Chemii UW. W następnych latach pracował jako informatyk i administrator sieci komputerów Silicon Graphics, stosowanych w celach obliczeniowych w Pracowni Metod Teoretycznych i Obliczeń Narodowego Instytutu Leków, a następnie (2003-2004) pełnił funkcję kierownika Działu Informatyki Narodowego Instytutu Leków. Od 2004 do 2008 pracował jako asystent w Pracowni Metod Teoretycznych i Obliczeń Narodowego Instytutu Leków. W roku 2008 obronił z wyróżnieniem pracę doktorską zatytułowaną *Tautomeria pięcioczłonowych układów heterocyklicznych zawierających trzy heteroatomy*. Promotorem pracy był prof. dr hab. Jan C. Dobrowolski.

Od roku 2009 do chwili obecnej dr W. Ozimiński pracuje jako adiunkt w Pracowni Metod Teoretycznych i Obliczeń Narodowego Instytutu Leków, zajmując się głównie modelowaniem molekularnym, przede wszystkim obliczeniami kwantowochemicznymi. Jednocześnie, w latach 2008-2012 pracował na pół etatu w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej wykonując obliczenia kwantowochemiczne kompleksów lantanowców i aktynowców dla europejskiego programu ACSEPT (Actinide Separation by Transmutation). Habilitant ma także spore doświadczenie dydaktyczne pracując w latach 2009-2011 w charakterze wykładowcy w Wyższej Szkole Ekologii i Zarządzania w Warszawie. Prowadził tam ćwiczenia rachunkowe z chemii ogólnej, analitycznej i fizycznej, a także zajęcia laboratoryjne z chemii analitycznej.

W 2009 roku Habilitant nawiązał współpracę o charakterze nieformalnego stażu podoktorskiego z prof. T. M. Krygowskim Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Publikacje będące owocem tej współpracy stanowią trzon dorobku Habilitanta, przedstawionego do oceny Komisji.

2. Ocena dorobku naukowego

Tematyka badawcza dr Ozimińskiego obejmuje analizę własności molekularnych (zwłaszcza aromatyczności i oddziaływań elektronowych) układów cyklicznych i heterocyklicznych posiadających wiązania nienasycone. W polu jego zainteresowań znajdują się także związki metali przejściowych, włączając w to lantanowce i aktynowce, które ze względu na swoją ograniczoną dostępność są dosyć słabo zbadane. W swojej pracy posługuje się on zaawansowanymi technikami modelowania molekularnego, w czym wykazuje dużą biegłość.

Dr Ozimiński jest autorem i współautorem 30 publikacji oryginalnych (22 z nich zostały wykonane po uzyskaniu stopnia doktora, a więc na przestrzeni ostatnich 5 lat). Wszystkie zostały opublikowane w czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Znaczna część z nich ukazała się w czasopismach o IF > 3, jak np. Organic Letters, Physical Chemistry Chemical Physics czy Dalton Transactions. Ponadto w dorobku autora znajduje się 11 prezentacji (7 wykładów i 4 postery) na konferencjach krajowych i zagranicznych. Łączna

liczba cytowań autora wynosi 171 (indeks Hirscha 7) wg ISI Web of Knowledge (31.07.2013). Pełna statystyka opracowana przez samego Habilitanta kilka miesięcy wcześniej (a więc nieco już nieaktualna) znajduje się w dokumentacji rozprawy. Należy zauważyć, że prace składające się na rozprawę habilitacyjną zostały opublikowane niedawno (2010-2013), zatem można oczekiwać znacznego wzrostu liczby cytowań w najbliższej przyszłości.

Dr W. Ozimiński był realizatorem dwóch międzynarodowych projektów badawczych. Habilitant ma również duże doświadczenie dydaktyczne prowadząc przez dwa lata regularne zajęcia ze studentami Wyższej Szkoła Ekologii i Zarządzania w Warszawie. Wspomnieć należy także o warsztatach i wykładach z modelowania molekularnego w ramach praktyk wakacyjnych dla studentów Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego. Działalność naukowa Habilitanta została doceniona, czego dowodem jest wyróżnienie za pracę doktorską.

Na podkreślenie zasługuje również aktywność dr Ozimińskiego w zakresie współpracy naukowej z innymi ośrodkami zarówno zagranicznymi, w tym z profesorami P. W. Fowlerem (Sheffield University), C. Ramsdenem (Keele University), S. Noorizadehem (Shahid Chamran University), P. Bultinckiem (Ghent University) jak i krajowymi, z prof. prof. T. M. Krygowskim (Uniwersytet Warszawski), M. Palusiakiem (Uniwersytet Łódzki), S. Siekierskim i J. Narbuttem (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej), G. Litwinienką i dr A. Krogul (Uniwersytet Warszawski), oraz P. Cysewskim (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Bydgoszczy), co zaowocowało wspólnymi publikacjami.

Na podstawie tej krótkiej charakterystyki rysuje się sylwetka Habilitanta jako dojrzałego, w pełni samodzielnego pracownika naukowo-badawczego potrafiącego rozwiązywać problemy szeroko pojętej chemii teoretycznej metodami modelowania molekularnego, a jednocześnie doświadczonego dydaktyka.

3. Ocena rozprawy habilitacyjnej

Przedstawiona do oceny rozprawa habilitacyjna dr Wojciecha Ozimińskiego składająca się z 10 oryginalnych publikacji, dotyczy analizy metodami kwantowo-chemicznymi struktury elektronowej pentafulwenu i heptafulwenu będących dwoma reprezentatywnymi układami nienaprzeniennymi. Układami nienaprzeniennymi nazywa autor cząsteczki posiadające pierścienie nienasycone charakteryzujące się nieparzystą liczbą atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . W konsekwencji układy takie nie są aromatyczne i zachowują się jak akceptory bądź donory elektronów dążąc do osiągnięcia $4n+2$ elektronów π i zwiększenia stopnia swojej aromatyczności. Oprócz wyznaczenia struktury elektronowej i indeksów aromatyczności modelowych związków głównym celem badań przedstawionych w publikacjach cyklu habilitacyjnego była analiza różnych czynników mogących mieć wpływ na stopień aromatyczności i właściwości elektronowe pierścieni fulwenowych poprzez oddziaływania między- lub wewnątrzcząsteczkowe. Tego rodzaju „sterowanie” aromatycznością może mieć zastosowanie zarówno w syntezie organicznej jak i przy

projektowaniu katalizatorów czy też leków. Jednak w głównym zamierzeniu Autora są to strukturalne badania podstawowe umożliwiające wgląd w istotę aromatyczności i we właściwości elektronowe pierścieni pięciocłonowych poddanych oddziaływaniom z czynnikami wewnętrznymi i zewnętrznymi.

Tematyka badawcza wchodząca w zakres rozprawy jest bardzo spójna i pochwalić należy Autora za konsekwencję w jej realizacji. Wybór modeli nie był przypadkowy. Fulweny znajdują praktyczne zastosowanie przede wszystkim w syntezie kompleksów sandwichowych i jako ligandy w chemii metaloorganicznej, jak również w medycynie jako komponenty leków. Ich właściwości redox pozwalają na tworzenie z dwóch cząsteczek fulwenów efektywnych połączeń typu donor-akceptor, co czyni je układami atrakcyjnymi dla zastosowań w optoelektronice i optyce nieliniowej. Pentafulwen jest izomerem strukturalnym benzenu, ale w odróżnieniu od niego jest to związek niestabilny i reaktywny. Jako posiadający pięć elektronów π w pięciocłonowym pierścieniu jest układem niearomatycznym. Pierścień pentafulwenu wykazuje właściwości π -elektronoakceptorowe zarówno w stosunku do przyłączonych podstawników jak i w stosunku do układów, z którymi oddziałuje poprzez przestrzeń. Z kolei heptafulwen zawierający pierścień siedmiocłonowy jest układem z 7 elektronami π , a więc dąży do oddania gęstości elektronowej, by uzyskać stan najbliższy aromatycznemu sekstetowi. Cykl prac został podzielony na części omawiające różne efekty wpływające na aromatyczność i reaktywność obydwu związków:

1. Oddziaływania międzycząsteczkowe.

(a) Oddziaływanie z atomem metalu lub niemetalu: [H2], [H7], [H8], [H6], [H9].

(b) Oddziaływanie z innym pierścieniem poprzez przestrzeń: [H4].

2. Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe.

(a) Oddziaływanie z podstawnikiem: [H1], [H3].

(b) Wpływ wiązań wodorowych oraz tautomerii: [H5], [H10].

gdzie H1-H10 oznaczają odpowiednie prace należące do cyklu habilitacyjnego wg numeracji autora.

W autoreferacie Habilitant kolejno omawia wszystkie 10 prac wg powyższej klasyfikacji i czyni to w sposób klarowny i przekonujący. A zatem, w pierwszej części referatu wykazuje, że oddziaływanie pentafulwenu z atomami metali alkalicznych prowadzi do znacznego wzrostu charakteru aromatycznego pierścienia wskutek przeniesienia ładunku od metalu do pierścienia, ale zauważa, że w szeregu lit-cez, zmiany te nie są prostą zależnością od wielkości atomu i wyjaśnia przyczyny obserwowanych trendów. Podobne zmiany aromatyczności są indukowane przez oddziaływania z metalami ziem alkalicznych (berylowcami).

Z kolei obliczenia dla heptafulwenu pokazały, że, zgodnie z przewidywaniami, wzrost aromatyczności pierścienia powodują oddziaływania z atomami chlorowców, jako akceptorów gęstości elektronowej. O ile aromatyzacja będąca skutkiem oddziaływania na

heptafulwen atomu halogenu wydaje się czymś naturalnym, to aromatyzacja π -donora wynikająca z oddziaływań z atomem metalu może budzić zdziwienie. Jak wynika z badań dr Ozimińskiego, okazuje się to jednak możliwe, a obliczenia kompleksów heptafulwenu z litem i cezem prowadzą Habilitanta do wyjaśnienia tego zjawiska za pomocą tzw. homoaromatyczności, polegającej na aromatyzacji pierścienia z wyłączeniem jednego atomu węgla.

Skoro pentafulwen i heptafulwen mają przeciwstawne własności elektronowe, ten pierwszy dąży do przyjęcia gęstości elektronowej, a drugi do jej oddania, to można spróbować stworzyć układ, w którym będzie możliwe bezpośrednie przekazanie ładunku z pierścienia heptafulwenu do pierścienia pentafulwenu poprzez przestrzeń. Ten problem stanowi przedmiot kolejnej, moim zdaniem bardzo ciekawej teoretycznej, pracy Habilitanta (publikacja H4).

W następnych pracach dr Ozimiński analizuje wpływ podstawnika na aromatyzację pierścienia fulwenowego w oparciu o 29 podstawników o zróżnicowanych właściwościach elektronowych. Są to podstawniki o właściwościach zarówno π -donorowych jak NH_2 czy OH , jak i π -akceptorowych jak BH_2 , CN czy NO_2 , a także jony, jak NH_3^+ czy COO^- . Okazało się, że układ π -elektronowy pierścienia pentafulwenu jest 1.44 razy bardziej czuły na π -elektronowe efekty podstawnikowe niż układ pierścienia benzenu.

Ostatnią grupę prac przedstawionych do oceny stanowią badania wpływu wiązań wodorowych oraz tautomerii na aromatyczność fulwenów.

Poza głównym nurtem badań omówionych w głównej części autoreferatu a zasygnalizowanych powyżej, dr W. Ozimiński przedstawił również swoje pozostałe prace (w liczbie 12), które mniej lub bardziej luźno związane są z podstawową tematyką habilitacji, tj. wpływem różnych czynników na aromatyczność fulwenów. W tych pracach została zastosowana podobna metodyka, tzn. modelowanie molekularne oparte na zaawansowanych obliczeniach kwantowo-mechanicznych i analizie rozkładu gęstości elektronowej w badanych układach. Pierwsze wymienione prace (I1, I2) dotyczą także aromatyczności, ale w innych układach nienasyconych. Pozostałe prace, które powstały po doktoracie, a które nie są włączone do cyklu habilitacyjnego można podzielić na trzy grupy: (1) tautomeria układów heterocyklicznych (azoli) (publikacje I4, I5, I6, I7), (2) efekty podstawnikowe w pochodnych benzenu (publikacje I8, I9), (3) chemia koordynacyjna (publikacje I10, I11, I12). Odrębne znaczenie ma krótkka „nota obliczeniowa” (I3), jak ją nazywa Autor, dotycząca badań efektu sterycznego w kwasach karboksylowych na przykładzie kwasów mrówkowego i octowego. Autor stosuje w tym celu ciekawą, choć nieczęsto stosowaną, metodę Natural Steric Analysis, wynikającą z teorii NBO (Natural Bond Orbital).

Prace te również są interesujące i ważne, ale autoreferat, którego cel rozumiem jako omówienie głównej idei rozprawy habilitacyjnej, traci przez to na spójności. W części

zasadniczej ponadto brakuje mi podsumowania, które stanowiłoby syntezę zdobytej przez Habilitanta wiedzy na temat charakteru elektronowego obu fulwenów.

Reasumując, dr Ozimiński wykonał wielką pracę, w sposób spójny i konsekwentny badając wpływ różnych efektów na aromatyczność i własności elektronowe dwóch fulwenów o odmiennych własnościach. Główny cel rozprawy dotyka ważnego zagadnienia i został poprawnie sformułowany. Konsekwencja i logika tych badań zrobiły na mnie duże wrażenie. Dzięki tym pracom wiedza o omawianych związkach i ich elektronowych własnościach, a zwłaszcza o sposobach ich stabilizacji, została istotnie poszerzona. Może to mieć znaczenie dla praktycznych zastosowań tych związków i ich pochodnych w syntezie chemicznej. Autor wykazał się również dużą sprawnością w stosowaniu zaawansowanych technik obliczeniowych chemii kwantowej i dojrzałością w określaniu zadań badawczych. Posiada on także w bardzo dużym stopniu umiejętność interpretacji wyników teoretycznych i formułowania wniosków.

4. Wnioski końcowe

Niezależnie od drobnych i być może subiektywnych uwag dotyczących jedynie redakcji autoreferatu, rozprawę habilitacyjną pana dr Wojciecha Ozimińskiego wspartą 10 publikacjami w czasopismach o międzynarodowym zasięgu uważam za ciekawą, oryginalną i oceniam wysoko. Z oświadczeń współautorów wynika jednoznacznie wiodący charakter dr Ozimińskiego w prezentowanych pracach badawczych, zarówno w warstwie koncepcyjnej, jak i w zakresie praktycznej realizacji. Biorąc pod uwagę poziom pracy i wkład Habilitanta w rozwój badań strukturalnych jestem przekonany, że odpowiada ona wymaganiom wymienionym w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 18 marca 2011 roku.

Wnoszę zatem o dopuszczenie pana dr Wojciecha Ozimińskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



(Marek Cypryk)